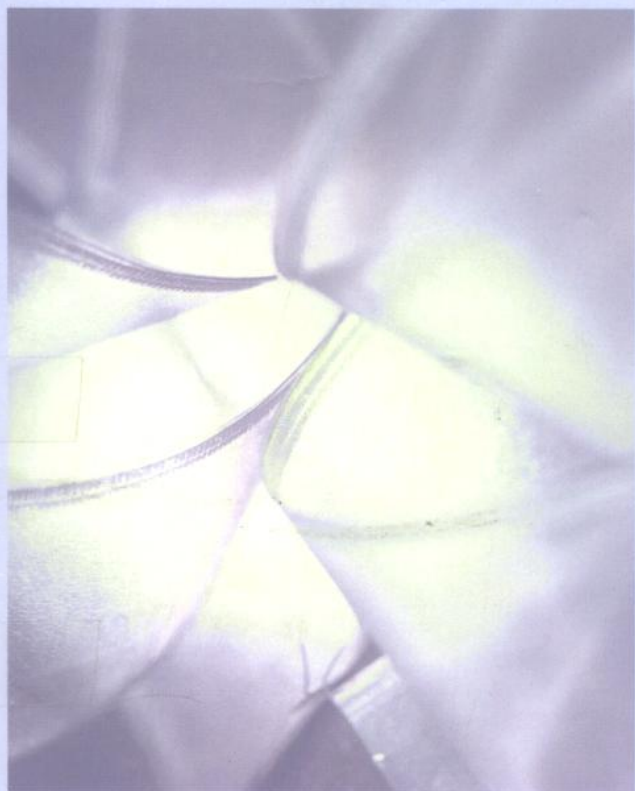


应用物理学丛书

陶瓷材料的分形研究



熊兆贤 著

科学出版社

内 容 简 介

本书采用分形理论对陶瓷材料的显微结构进行定量化的论述,并进一步开展对陶瓷材料晶粒生长动力学的计算机仿真模拟及其对实际样品的实验验证。全书共9章,主要叙述陶瓷材料的特征;分形的数学方面;分形的物理应用;陶瓷显微结构与分形几何的相关性;陶瓷显微结构的分形表征;陶瓷生长动力学的晶粒线度和原子线度模拟的研究;以及陶瓷分维值与物理性能的关系等。

本书可供材料学、应用数学、物理、化学、生物和地质等专业的科技人员参考,也可作为大专院校有关专业研究生的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷材料的分形研究/熊兆贤著.-北京:科学出版社,2000

(应用物理学丛书/吴自勤,杨国桢主编)

ISBN 7-03-008494-2

I. 陶… II. 熊… III. 陶瓷-材料-研究 IV. TB321.03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 07786 号

2000/13
科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

丽源印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000年8月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2000年8月第一次印刷 印张:8 $\frac{1}{2}$

印数:1—2 200 字数:223 000

定价:18.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

该书的出版得到“中国建设银行厦门分行—厦门大学中青年教师培养基金”资助

《应用物理学丛书》编委会

主 编:吴自勤
杨国桢

编 委:(按姓氏笔画)

王之江	王业宁	王 琛	叶朝辉
华中一	肖定全	张泰永	冼鼎昌
姜承烈	莫 党	阎守胜	章 综

《应用物理学丛书》出版说明

1978年夏在庐山召开的中国物理学会年会(“十年动乱”结束后的全国物理学界第一次大型学术会议)上,部分与会专家与学者经过充分酝酿和热烈讨论后一致认为,为了迎接科学春天的到来和追赶世界先进科学技术水平,有必要编辑出版一套《实验物理学丛书》,并组成以钱临照院士为主编,王淦昌等5位院士为副主编,王之江、王业宁等26位院士或专家为编委的《实验物理学丛书》编委会。

20年来,这套丛书在钱临照院士的主持下,通过编委们的积极工作(有的编委还亲自撰稿),先后出版了《实验的数据处理》、《X射线衍射照相学》、《粒子与固体相互作用物理学》、《压电与铁电材料的测量》、《电介质的测量》、《物理技术在考古学中的应用》及《材料科学中的介电谱技术》等20部实验物理学著作。这些著作都是实验、科研和教学的系统总结,出版后受到读者的欢迎和好评,有不少被评为国家级、部级和院校级的优秀科技图书,如《实验的数据处理》一书获国家优秀科技图书一等奖。这套丛书的陆续出版,在社会上引起较大影响,在科研、教学、经济建设和国防建设中发挥了积极的作用。

改革开放以来,我国在各个方面发生了翻天覆地的变化,经济体制由计划经济逐步转向社会主义市场经济,科学技术和教育也得到了空前的发展。为了适应社会主义市场经济的需要和满足社会的需求,我们决定对原丛书的出版宗旨、选题方向做相应的调整,重新组建编委会,并将原丛书更名为《应用物理学丛书》,使新丛书能在“科教兴国”和将科学技术转化为生产力的伟大实践中发挥更大的作用。

《应用物理学丛书》的出版宗旨和选题方向如下:

·iii·

1. 密切联系当前科研、教学和生产的实际需要,介绍应用物理学各领域的基本原理、实验方法、仪器设备及其在相关领域中的应用,并兼顾有关交叉学科。

2. 反映国内外最新的实验研究与技术水平和发展方向,并注重实用性。

3. 以大专院校师生以及科研单位、国防部门、工矿企业的科研人员为对象,理论与实践紧密联系。

这套丛书将按照“精而准,系统化”的原则,力求保持并发展原《实验物理学丛书》已形成的风格和特色,多出书、出好书。

需要强调的是,《应用物理学丛书》将优先出版那些有助于将科学技术转化为生产力以及对社会和国民经济建设有重大作用和应用前景的著作。

我们坚信,在编委们的共同努力下,在广大科研和教学人员的积极参与和大力支持下,《应用物理学丛书》的出版将对我国科学技术和教育事业的持续发展发挥积极的作用!

编委会

序

分形理论是 20 世纪 80 年代国际上发展成熟的数学分支学科,近年来开始应用在物理、化学、材料、地质、生物、天文等学科,为相关学科提供了新的研究手段,在众多领域的应用正与日俱增。

十几年来熊兆贤博士一直从事陶瓷材料的教学和科研工作,近年来采用分形理论研究陶瓷材料的微观结构及其晶粒生长动力学,取得了可喜的成效,为陶瓷的材料设计与性能预测提供了新的方法。鉴于尚未见到国内外同类专著,本人欣喜地推荐出版。

万惠霖

目 录

《应用物理学丛书》出版说明	iii
序	v
第一章 绪 论	1
§ 1.1 基本概念	1
§ 1.2 历史与现状	5
§ 1.3 内容安排	8
第二章 陶瓷材料的特征	9
§ 2.1 陶瓷的化学组成	9
2.1.1 天然矿物原料	9
2.1.2 陶瓷化工原料	10
2.1.3 陶瓷相图	10
§ 2.2 陶瓷的制备工艺	13
2.2.1 气相反应法	13
2.2.2 液相前驱体法	14
2.2.3 粉末制造法	15
§ 2.3 陶瓷的物理性能	17
2.3.1 陶瓷的力学	17
2.3.2 陶瓷的热学	18
2.3.3 陶瓷的电学	19
2.3.4 陶瓷的磁学	21
2.3.5 陶瓷的光学	22
2.3.6 陶瓷的声学	22
2.3.7 陶瓷的功能转换性能	23
§ 2.4 陶瓷的晶体结构	25
2.4.1 面心立方和六角密堆晶体结构	25

2.4.2	面心立方基晶体结构	30
2.4.3	六角密堆基晶体结构	34
2.4.4	立方钙钛矿晶体结构	35
2.4.5	尖晶石型晶体结构	37
2.4.6	岩盐/钙钛矿派生的铜基超导体	38
2.4.7	共价性陶瓷	43
§ 2.5	陶瓷的显微结构	43
2.5.1	微观结构的定义	44
2.5.2	微观结构的演化	44
2.5.3	微观结构的系统描述	49
§ 2.6	陶瓷的晶粒生长动力学	49
2.6.1	陶瓷烧结的驱动力	50
2.6.2	陶瓷烧结的物质传输	50
2.6.3	陶瓷烧结的理论分析方法	51
第三章	分形的数学方面	57
§ 3.1	数学基础	57
3.1.1	集合理论概要	57
3.1.2	函数和极限	60
3.1.3	测度和质量分布	62
3.1.4	概率论概要	63
§ 3.2	Hausdorff 测度和维数	67
3.2.1	Hausdorff 测度	67
3.2.2	Hausdorff 维数	69
§ 3.3	维数的其他定义	73
3.3.1	盒维数	75
3.3.2	盒维数的特性及其问题	79
3.3.3	改进型盒维数	79
3.3.4	堆叠测度和维数	80
3.3.5	维数的其他定义	81
§ 3.4	维数的计算方法	83

3.4.1	基本方法	83
3.4.2	有限测度的子集	86
3.4.3	势能理论方法	87
3.4.4	Fourier 变换方法	88
§ 3.5	分形的局部结构	89
3.5.1	密度	89
3.5.2	单一集合的结构	92
3.5.3	s 集合的切线	94
§ 3.6	分形的投影	95
3.6.1	任意集合的投影	95
3.6.2	整数维数 s 集合的投影	97
3.6.3	整数维任意集合的投影	97
§ 3.7	分形的乘积	99
3.7.1	乘积公式	99
3.7.2	局部乘积公式	101
§ 3.8	分形的交集	102
3.8.1	分形的交集公式	102
3.8.2	具有大交集的集合	103
第四章	分形的物理应用	105
§ 4.1	自相似和自相仿分形集合	107
4.1.1	自相似集合的定义	107
4.1.2	自相似集合的维数	110
4.1.3	几个变种	113
4.1.4	自相仿集合	115
4.1.5	编码图像的应用	118
§ 4.2	函数曲线图的分形维数	121
4.2.1	曲线图的维数	121
4.2.2	分形函数的自相关理论	126
4.2.3	复杂函数的叠加——Julia 集合	129
§ 4.3	分形 Brownian 运动	131

4.3.1	Brownian 运动的定义	132
4.3.2	Brownian 运动的特性	135
4.3.3	Brownian 运动的变种	136
§ 4.4	分形渗滤	139
4.4.1	渗滤定义	139
4.4.2	随机渗滤电导	141
4.4.3	无限簇的内部结构	143
4.4.4	初期无限簇的分形维数	144
§ 4.5	多重分形	145
4.5.1	多重分形的来源	145
4.5.2	多重分形的应用	146
§ 4.6	分形生长	148
4.6.1	扩散限制聚集模型	148
4.6.2	分立模型的连续形式	150
4.6.3	Laplace 方程的应用	151
§ 4.7	长度-面积-体积的关系	152
4.7.1	分形长度与面积的关系	153
4.7.2	分形面积与体积的关系	155
第五章	陶瓷显微结构与分形几何的相关性	156
§ 5.1	分形几何与圆形图案的关系	156
§ 5.2	分形几何与矩形图案的关系	158
§ 5.3	分形几何与长方形图案的关系	159
5.3.1	自相似长方形组成的图案	159
5.3.2	非自相似性长方形组成的图案	162
§ 5.4	分形几何与组合图形的关系	164
5.4.1	具有自相似性的混合图形	164
5.4.2	不具有自相似性的混合图形	165
§ 5.5	具有预期分形维数的图形模拟	167
第六章	陶瓷显微结构的分形表征	168
§ 6.1	陶瓷样品的制备和处理方法	168

6.1.1	固相反应法制备样品	168
6.1.2	热压烧结法制备样品	169
§ 6.2	显微成像手段与操作条件	169
6.2.1	扫描电子显微术(SEM)	172
6.2.2	透射电子显微术(TEM)	173
6.2.3	原子力显微术(AFM)	174
§ 6.3	显微图像处理方法	175
6.3.1	显微图像的手工处理	175
6.3.2	显微图像的自动处理	176
§ 6.4	几种显微组元的分维值	176
6.4.1	位错线的分维值	177
6.4.2	一个晶粒边界的分维值	180
6.4.3	大量晶粒边界的分维值	181
6.4.4	BST 陶瓷断裂面的分维值	191
6.4.5	结构畴和铁电畴的分维值	193
6.4.6	高分辨下晶界的分维值	197
6.4.7	原子线度下陶瓷表面分形的演化	199
6.4.8	粒间裂纹与穿晶裂纹的分维值	208
第七章	陶瓷生长动力学的晶粒线度研究	210
§ 7.1	陶瓷晶粒生长动力学的实验结果	210
7.1.1	陶瓷晶粒面积的统计分布图	210
7.1.2	陶瓷晶粒生长的平均面积与生长时间的关系	212
7.1.3	晶粒生长速率与生长时间的关系	213
§ 7.2	晶粒线度模拟的物理背景	215
7.2.1	晶粒线度模拟的主要思路	215
7.2.2	晶粒线度模拟的主要参数	215
§ 7.3	晶粒线度模拟的计算机流程图	216
§ 7.4	晶粒线度模拟的结果	216
7.4.1	种子数目对晶粒生长的影响	218
7.4.2	晶界迁移系数对晶粒生长的影响	219

7.4.3	种子半径对晶粒生长的影响	220
7.4.4	烧结温度对晶粒生长的影响	221
7.4.5	烧结时间对晶粒生长的影响	222
7.4.6	种子分维值对晶粒生长的影响	223
§ 7.5	晶粒线度模拟与实际陶瓷的比较	223
第八章	陶瓷生长动力学的原子线度模拟研究	226
§ 8.1	原子线度模拟的物理背景	226
8.1.1	原子线度模拟的主要思路	226
8.1.2	原子线度模拟的主要参数	227
§ 8.2	原子线度模拟的计算机流程图	227
§ 8.3	原子线度模拟的结果	228
8.3.1	初始种子数目对晶粒生长的影响	230
8.3.2	种子激活系数对晶粒生长的影响	231
8.3.3	原子半径对晶粒生长的影响	232
8.3.4	烧结温度对晶粒生长的影响	232
8.3.5	烧结时间对晶粒生长的影响	233
§ 8.4	原子线度的系列演化模拟	234
§ 8.5	原子线度模拟与实际陶瓷的比较	237
第九章	陶瓷分维值与物理性能的关系	241
§ 9.1	分维值与电阻率的关系	241
§ 9.2	分维值与介电常数的关系	243
§ 9.3	采用分维值预估陶瓷的介电性能	246
9.3.1	晶界分维值对介电性能的影响	247
9.3.2	晶界体积分数对介电性能的影响	248
9.3.3	晶界介电常数对介电性能的影响	250
9.3.4	典型参数值预期的介电性能	251
§ 9.4	材料分维值与力学性能的关系	252
参考文献		258
后记		265
厦门大学吕振万书籍出版基金		266

第一章 绪 论

§ 1.1 基本概念

陶瓷(ceramics)通常是指由无机非金属材料作为主体的固态物品.制作和生产这类物品的陶瓷学不仅是一门技艺(art),而且是一门科学(science)^[1].

陶瓷的发展史从一个侧面反映了人类进步的历史.陶器的发明(约在新石器时期),是人类社会发展史中划时代的标志,因为这是人类最早通过化学变化将一种物质(黏土)转变成另一种物质(陶器)的创造性劳动^[2];随着人类的进步,人们有意或无意之中逐渐改进了制陶的方法,把原来黏土中 Fe_2O_3 含量大于 6%降低到小于 2%,把最高烧成温度由小于 1000°C 提高到大于 1200°C ,从而创造出原始瓷器,在距今一千八百多年的东汉时期,中国出现了比较成熟的瓷器.

尽管陶瓷的制作和使用可追溯到公元前约七千年,陶瓷学直到近二三十年才由经验性的技艺转变为科学性的技术^[2].为了保持产品质量的一致性,许多陶瓷制造商仅从固定的供应商那里采购原材料,其原因在于陶瓷这种复杂系统尚未被充分了解,原料组分的变化带来的影响不易预测.这种状况随着现代材料科学与工程技术的进展而大有改善.

陶瓷材料及其制品名目繁多,图 1.1 所示的是其中的电子陶瓷.大多数令人瞩目的先进陶瓷,就像传统的硅酸盐陶瓷和水泥一样,都是称为晶粒(grain)的结晶相(crystals)、玻璃相(glasses)、晶界(grain boundaries)以及气孔(porosity)等的混合物.不同结构的陶瓷具有不同的性质,诸如:脆弱与强硬;透明与不透明;低熔点与高熔点;绝缘、半导电、导电与超导电性;反磁性、顺磁性、铁磁性

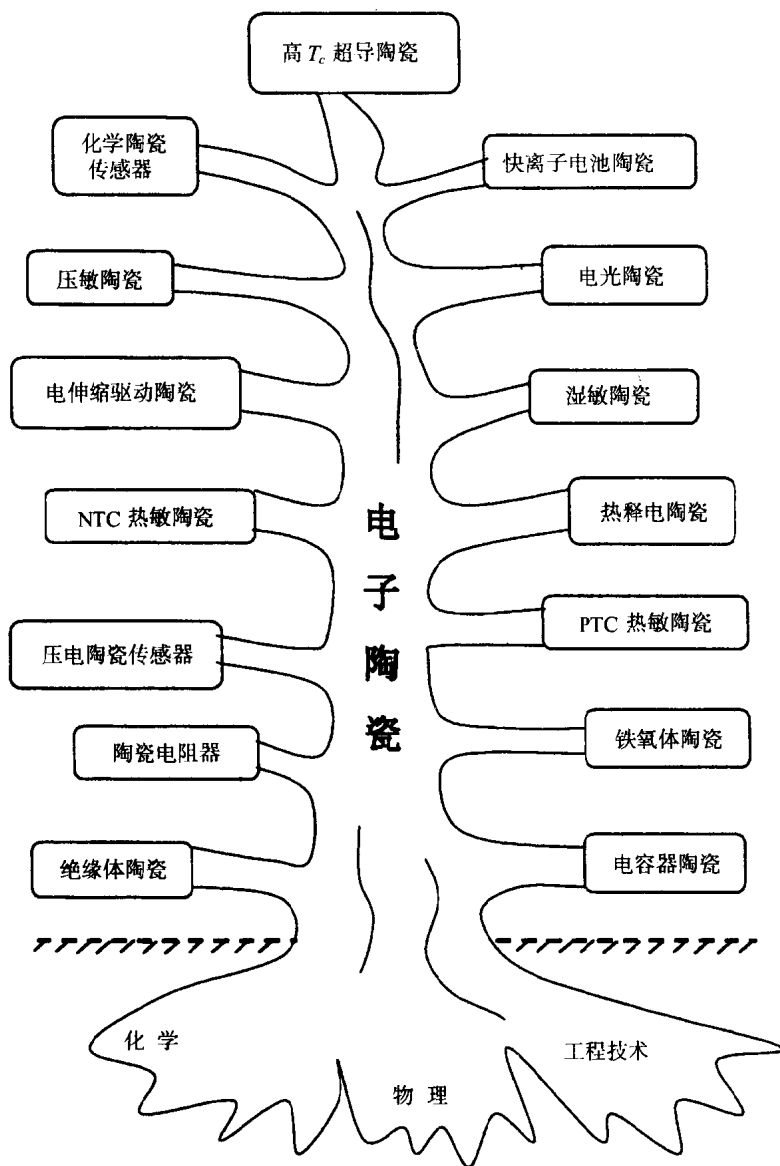


图 1.1 电子陶瓷“家族”的示意图。

等.

陶瓷的不同特性(property)和性能(performance),取决于不同的化学组分(constituent)和加工工艺(processing);而从微观角度而言,这是由于陶瓷内部出现了不同的内结构,即所谓的“微观结构”(microstructure)所决定,如图 1.2 所示.常见的微观组元(microstructural elements)有:晶界、气孔、位错(dislocation)等.描述微观结构的几何参量有:晶粒尺度(grain size)、粒径分布(grain distribution)、相含量(amount of phases)^[4]等.

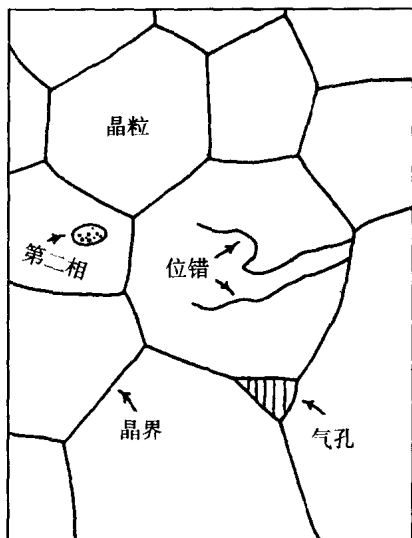


图 1.2 陶瓷微观结构的示意图.

现在,人们已经认识到陶瓷的物理性能与其对应的微观结构之间存在密切的相互联系,这存在从晶粒线度(通常约 10^{-6}m)直至原子线度(约 10^{-10}m).与此相关的晶粒尺度、晶界、晶粒取向(grain orientation)以及化学组分的不均匀性(inhomogeneity)都对物理性能有影响.深入了解微观结构与宏观性能的相互关系,将有助于陶瓷材料的开发与应用^[5].

定量地表征材料微观结构的传统方法,称为“体视学”(stereology),这种方法是通过仅能获得的材料二维截面或材料平面投影的数据,外推出材料在三维空间的信息.从而得到诸如平均晶粒大小、晶粒分布状态以及各相含量等信息^[6].

对于微观结构中不规则的晶界和位错(dislocation)等,采用传统欧几里得几何学(Euclidean geometry)不易处理,可采用分形几何学(fractal geometry)来处理.分形几何理论是处理具有自相似性(self-similarity)几何形状的有力手段^[7].

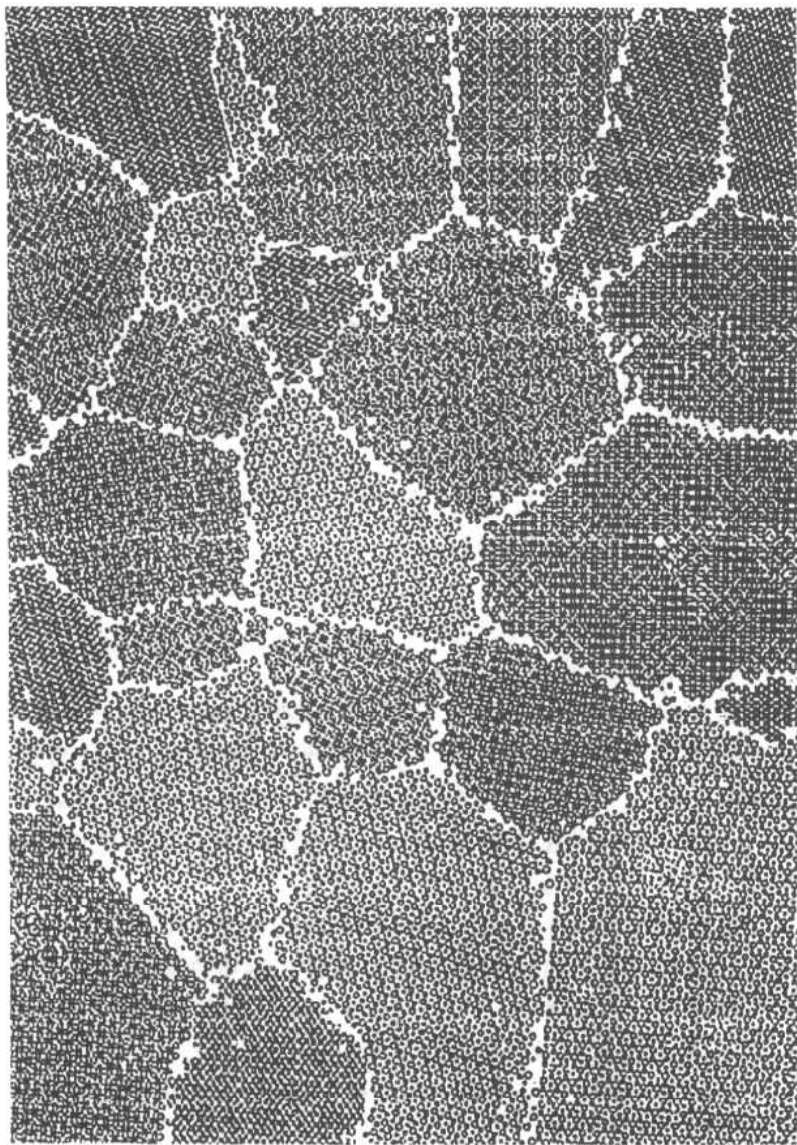


图 1.3 陶瓷原子尺度的计算机模拟图。